

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-111613

(43)公開日 平成6年(1994)4月22日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
F 2 1 V 7/22	A	6908-3K		
F 2 1 M 1/00	K	9249-3K		
G 0 2 B 5/08	C	9224-2K		
	A	9224-2K		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平4-255086

(22)出願日 平成4年(1992)9月24日

(71)出願人 000005832

松下電工株式会社

大阪府門真市大字門真1048番地

(72)発明者 嶋田 幸雄

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内

(72)発明者 瀬戸 和夫

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内

(72)発明者 井上 稔

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内

(74)代理人 弁理士 松本 武彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 多層コーティング反射鏡の製造方法

(57)【要約】

【目的】 下地層の塗膜形成が容易であり、300℃以上の高耐熱性を有するとともに、塗装条件によらず、300℃でクラックが発生することのない多層コーティング反射鏡を得ることのできる方法を提供する。

【構成】 基体の表面に下地層、光輝性金属層、無機化合物保護被膜層を順次形成して反射鏡を製造するにあたり、前記下地層の形成を、(A)一般式 $Si(OR')_4$ で表されるケイ素化合物および／またはコロイド状シリカ20～200重量部、(B)一般式 $RSi(OR')_3$ で表されるケイ素化合物100重量部、(C)一般式 $R_2Si(OR')_2$ で表されるケイ素化合物0～60重量部(ここで、RおよびR'は互いに独立に1価の炭化水素基を表す)が配合されていてさらに(D)平均粒径10～300nmの金属化合物微粒子5～100重量部が分散されているコーティング材を用いて行うようにする。

(2)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基体の表面に下地層、光輝性金属層、無機化合物保護被膜層を順次形成して多層コーティング反射鏡を製造するにあたり、前記下地層の形成を、

(A) 一般式  $\text{Si}(\text{OR}')_4$  で表されるケイ素化合物および/またはコロイド状シリカ20~200重量部、

(B) 一般式  $\text{RSi}(\text{OR}')_3$  で表されるケイ素化合物100重量部、

(C) 一般式  $\text{R}_2\text{Si}(\text{OR}')_2$  で表されるケイ素化合物0~60重量部（ここで、RおよびR' は互いに独立に1価の炭化水素基を表す）が配合されてなるコーティング材を用いて行う多層コーティング反射鏡の製造方法において、前記コーティング材中に、さらに

(D) 平均粒径10~300nmの金属化合物微粒子5~100重量部が分散されていることを特徴とする、多層コーティング反射鏡の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、照明器具等に利用される多層コーティング反射鏡を製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 屋外スポーツ競技場の照明、工場照明、道路照明、広場照明等に用いられ、HID光源（高輝度照明ランプ）を備えた照明器具の反射鏡には、高い鏡面性（反射率）を有すること、ランプの輻射熱による高温に耐え得ること、および、湿気や腐食性ガスに対する耐性の良いこと等が求められる。このような要求を満足させ、さらに反射鏡の反射率を上げるために、金属基材の表面に下地層となる耐熱性樹脂を焼き付けて表面を平滑にした後、その上にAl等のような光輝性金属、および、 $\text{SiO}_2$  等のような酸化物保護被膜を順次蒸着した反射鏡が提案されている。このような高耐熱性の多層コーティング反射鏡の具体例としては、下記（a）~（c）の反射鏡がある。

【0003】 （a）金属基材の表面に形成する下地層の耐熱性樹脂として高アリアルシリコン樹脂を焼き付け、その上に光輝性金属および光透過性セラミックを順次真空コーティングした反射鏡（特開昭55-65902号公報等参照）。

（b）下地層を形成するための塗料（以下、「下地塗料」と記す）として、熱硬化型アクリル系樹脂を主成分とする塗料を用いた反射鏡（特開昭59-98842号公報等参照）。

【0004】 （c）（A）一般式  $\text{Si}(\text{OR}')_4$  で表されるケイ素化合物および/またはコロイド状シリカ20~200重量部、（B）一般式  $\text{RSi}(\text{OR}')_3$  で表されるケイ素化合物100重量部、（C）一般式  $\text{R}_2\text{Si}(\text{OR}')_2$  で表されるケイ素化合物0~60重量部（ここで、RおよびR' は互いに独立に1価の炭化水素基を表す）が配合されてなるコーティング材を下地塗

2

料として用いた反射鏡（特開平3-139601号公報参照）。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 近年、前述したHIDランプ等の出力が増加するにつれて、反射鏡に対して、300℃以上のより高い耐熱性が要求されるようになってきた。ところが、前述した従来の多層コーティング反射鏡には、以下の問題があった。

【0006】 前記（a）の反射鏡の場合、耐熱性は優れているが、下地層に使用している耐熱性樹脂の焼き付け温度が高く、その焼き付け工程も複雑になるため、コスト的に不利である。前記（b）の反射鏡の場合、下地塗料が、低温で焼き付けができ、処理工程が簡単で、しかも耐熱性に優れているとされているが、耐熱性樹脂として熱硬化型アクリル系樹脂を用いているため、200~300℃で熱劣化が起り、光輝性金属層および保護被膜の剥がれが発生するという欠点があり、高出力ランプには適用できない。

【0007】 前記（c）の反射鏡の場合、下地層の塗膜形成が容易であり、上記（b）の反射鏡のような欠点がなく、300℃以上の高耐熱性を有するものの、下地層の塗装膜厚が厚くなると、300℃でクラックが発生することがあるという問題があった。そこで、この発明は、下地層の塗膜形成が容易であり、300℃以上の高耐熱性を有するとともに、塗装条件によらず、300℃でクラックが発生することのない多層コーティング反射鏡を得ることのできる方法を提供することを課題とする。

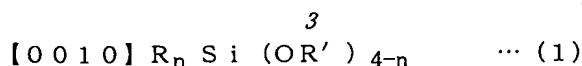
## 【0008】

【課題を解決するための手段】 前記課題を解決するため、この発明にかかる多層コーティング反射鏡の製造方法は、基体の表面に下地層、光輝性金属層、無機化合物保護被膜層を順次形成して多層コーティング反射鏡を製造するにあたり、前記下地層の形成を、（A）一般式  $\text{Si}(\text{OR}')_4$  で表されるケイ素化合物および/またはコロイド状シリカ20~200重量部、（B）一般式  $\text{RSi}(\text{OR}')_3$  で表されるケイ素化合物100重量部、（C）一般式  $\text{R}_2\text{Si}(\text{OR}')_2$  で表されるケイ素化合物0~60重量部（ここで、RおよびR' は互いに独立に1価の炭化水素基を表す）が配合されてなるコーティング材を用いて行う多層コーティング反射鏡の製造方法において、前記コーティング材中に、さらに

（D）平均粒径10~300nmの金属化合物微粒子5~100重量部が分散されていることを特徴とする。

【0009】 まず、以下に、この発明において反射鏡の下地層を形成するために用いられるコーティング材（以下、特に断らない限り、単に「コーティング材」と記す）について説明する。このコーティング材中には、下記一般式（1）で表されるケイ素化合物が含まれてい

(3)



〔式(1)中、RおよびR'は互いに独立に1価の炭化水素基を表し、nは0~2の整数である。〕上記一般式

(1)中のRとしては、特に限定はされないが、たとえば、炭素数1~4のアルキル基およびフェニル基、または、アミノ基、アクリル基等を含んでいるもの等が好ましく用いられる。R'としては、特に限定はされないが、たとえば、炭素数1~4のアルキル基等が好ましく用いられる。そして、前記一般式(1)におけるnの値が異なる(A)成分(n=0)、(B)成分(n=1)、(C)成分(n=2)を前記所定の配合割合で組み合わせ用いる。ただし、(A)成分については、コロイド状シリカに置き換えてもよいし、コロイド状シリカと併用してもよい。(A)成分、(B)成分および(C)成分として用いられるケイ素化合物は、各成分において、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0011】コーティング材は、たとえば、各原料ケイ素化合物成分を適当な溶剤で希釈し、そこに、(D)成分の金属化合物微粒子、硬化剤としての水、および、必要に応じ触媒を添加し、攪拌する等して、上記ケイ素化合物成分を加水分解し、縮重合反応させることによって調製される。その際、安定した性能を得るためには、生成するケイ素化合物のプレポリマーの分子量分布が、分子量重量平均Mwがポリスチレン換算で500~3000、この分子量重量平均Mwと分子量数平均Mnとの比がMw/Mn=1.0~3.0となるように調製することが好ましい。より好ましくは、Mwがポリスチレン換算で700~2000、Mw/Mn比が1.2~1.8である。

【0012】プレポリマーの分子量分布が、前記範囲よりも小さな値になると、縮重合の際の硬化収縮が大きくなる傾向にあり、焼き付け後に塗膜にクラックが発生しやすくなる傾向にある。また、プレポリマーの分子量分布が、前記範囲よりも大きな値になると、反応が遅くなりすぎて硬化しにくくなったり、硬化しても軟らかい塗膜しか形成できなかったり、塗膜のレベリング性が非常に悪いものとなったりする傾向にある。

【0013】コロイド状シリカは、微粒子シリカ成分が水またはメタノール等の有機溶剤に分散されたものであり、その粒径や溶剤の種類等は、特に限定されず、通常のもので使用できる。具体的には、市販品として、メタノールシリカゾル(MA-ST)、イソプロパノールシリカゾル(IPA-ST)、n-ブタノールシリカゾル、スノーテックスO、スノーテックスUP(以上、いずれも日産化学工業製の商品名)、OSKAL1232、OSKAL1432、OSKAL1454、OSKAL1622、OSKAL1722(以上、いずれも触媒化成工業製の商品名)等が例示される。これらのコロイド状シリカは、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併

用してもよい。なお、コロイド状シリカを用いる場合、前記(A)成分の配合割合は、分散媒を含む重量部割合である。

【0014】硬化剤としては、水が用いられるが、その量としては、コーティング材に対して45重量%以下の割合で用いることが好ましく、25重量%以下の割合で用いることがより好ましい。前記(A)、(B)、

(C)の成分に加えて用いられる(D)成分は、平均粒径10~300nmの金属化合物微粒子である。その配合量は、(B)成分100重量部に対して5~100重量部、好ましくは5~80重量部である。

【0015】(D)成分として用いられる金属化合物微粒子としては、特に限定はされないが、たとえば、硫酸バリウム、酸化チタン、炭酸カルシウム、アルミナ等が挙げられる。これらは、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。(D)成分の分散方法としては、特に限定はされないが、たとえば、湿式ミルを用いて分散させる方法、各種分散剤、界面活性剤、増粘剤等を適宜加えて分散させる方法等が挙げられる。(D)成分の分散時機についても、特に限定はされず、原料ケイ素化合物成分の加水分解と縮重合反応の前でも後でも構わない。(D)成分は、後で述べる希釈溶剤中に予め分散させたものを(A)、(B)、(C)の各成分に配合するようにしてもよいし、また、高濃度に分散したものをを用いるマスターバッチ式のものであってもよい。

【0016】コーティング材の希釈溶剤として用いることのできる溶剤としては、特に限定はされないが、たとえば、メタノール、エタノール、イソプロパノール(以下、IPAとも言う)、イソブタノール(以下、IBAとも言う)等のアルコール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル等が挙げられる。これらは、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。ただし、希釈溶剤として、メタノール等の低沸点溶剤を多量に用いると、塗布直後から蒸発潜熱のために表面が冷却され過ぎ、塗膜上に空気中の水分が結露することにより、表面にごく小さな穴を無数に持つ塗膜になってしまふ、このような塗膜の上に金属膜を形成させた場合、鏡面性が低下するため、反射鏡の特性上、好ましくない。したがって、希釈溶剤としては、低沸点の溶剤の使用量を少なくし、好ましくは80℃以上の沸点を持つ溶剤、たとえば、IPA、IBA、エチルセロソルブ等を多く用いることが好ましい。

【0017】前述したプレポリマーの分子量の範囲内で安定してコーティング材を使用するためには、コーティング材のpHは、3.8~6.0の範囲に調整されていることが好ましい。pHが上記範囲を外れると、コーティング材の安定性が悪くなり、コーティング材を作製してからの使用可能な期間が限られてしまうからである。コーティング材のpHの調整方法としては、特に限定はされな

5

いが、たとえば、コーティング材の各原料を混合した時に、pHが3.8未満になった場合には、アンモニア等の塩基性試薬を用いてpHを上げるようにすればよく、pHが6.0を超える場合、塩酸等の酸性試薬を用いてpHを下げるようにすればよい。また、pH値によつては、分子量が小さいままで反応が進まず、前記分子量範囲まで到達させるのに時間がかかる場合があるが、その場合には、コーティング材を加熱して反応を促進してもよいし、酸性試薬でpH値を下げて反応を進めた後、塩基性試薬で所定範囲のpH値に戻すことも可能である。

【0018】コーティング材には、上述した各配合成分の他、必要に応じて、各種着色剤、前記シリカゾル以外の充填剤（たとえば、アルミナゾル、ヒュームドシリカ）や界面活性剤、増加剤、紫外線吸収剤等を適宜加えることもできる。また、塗装後の乾燥および焼き付け処理条件については、特に限定はされないが、たとえば、60～200℃程度の温度で行うことが好ましい。

【0019】この発明にかかる多層コーティング反射鏡の製造方法は、前述したように、基体の表面に下地層、光輝性金属層、無機化合物保護被膜層を順次形成して多層コーティング反射鏡を製造するにあたり、前記下地層の形成を、上に述べたコーティング材を用いて行う方法である。基体の構成材料としては、特に限定はされないが、たとえば、アルミニウム等の金属製のもの等が挙げられる。基体の形状についても、特に限定はされず、たとえば、碗形曲面状、単なる平板状等、適当な反射面を構成するように成形されたものでよい。

【0020】下地層の上に形成される光輝性金属層に用いられる光輝性金属としては、特に限定はされず、たとえば、Al、Ag、Cr、Ni等、通常の反射鏡に用いられている材料が使用できる。これらの中でも、反射率、コスト、蒸着の容易さ等の点からは、Alが実用的に最も優れている。光輝性金属層の上に形成される無機化合物保護被膜層に用いられる無機化合物としては、特に限定はされないが、たとえば、SiO、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgF<sub>2</sub>等が挙げられる。透明性や安定性、経済性等の点からは、SiO<sub>2</sub>を用いることが最も実用的である。

【0021】この発明にかかる多層コーティング反射鏡の製造方法は、特に限定されるわけではないが、たとえば、上記したような原材料を用い、以下のようにして行われる。まず、金属製の基体を予め脱脂乾燥し、これに、コーティング材を、スプレー法、静電塗装法、浸漬法等の通常のコーティング方法で塗布する。このときの塗膜厚は、5μm以上であることが好ましい。その後、塗膜の乾燥および焼き付けを行って、下地層化する。

【0022】次に、この下地層の上に蒸着等により光輝性金属層を形成する。具体的な蒸着方法は、通常の反射鏡製造の場合と同様でよい。たとえば、10<sup>-4</sup>～10<sup>-5</sup>Torrの真空下で、抵抗加熱または電子線加熱により光輝

(4)

6

性金属を蒸発させて下地層の上に光輝性金属層を形成させる。この光輝性金属層の膜厚は300～1000Åの範囲に設定することが好ましい。膜厚が300Å未満であると、下地層が透けて見えるようになって反射率が悪くなるからである。また、膜厚が1000Åを超えても、それ以上は効果の増大が望めず、コストの点で不経済になるからである。なお、必要であれば、下地層と光輝性金属層との密着性を向上させるために、蒸着の直前にボンバード処理を行うようにしてもよい。

10 【0023】次に、光輝性金属層の上に保護被膜層となる無機化合物を蒸着させる。具体的な蒸着方法は、通常の反射鏡の製造と同様にして行うことができる。たとえば、10<sup>-4</sup>～10<sup>-5</sup>Torrの真空下で電子線加熱等により無機化合物を蒸発させて所定の被膜層を形成させる。保護被膜層の膜厚は、0.3～2.0μmの範囲に設定することが好ましい。膜厚が0.3未満であると、保護被膜層にピンホールが多くなって耐食性が悪くなるからである。また、膜厚が2.0μmを超えても、それ以上の効果の増大が望めず、蒸着時間がかかり、不経済になるからである。なお、この保護被膜層の形成工程でも、必要に応じて、無機化合物の蒸着前にボンバード処理を行って、無機化合物保護被膜層と光輝性金属層との密着性を向上させてもよい。無機化合物による保護被膜層の形成方法としては、イオンプレーティング法を採用してもよく、その場合は、無機化合物保護被膜層と光輝性金属層との密着性をより向上させることができ、ランプ点灯時に発生する輻射熱によって無機化合物保護被膜層にクラックが発生するのを、より高い温度まで防止することができる。さらに、保護被膜の形成後、反射鏡を150～300℃で1～12時間エージング処理してもよい。

30 【0024】

【作用】反射鏡の多層コーティング膜のうち、下地層を前記のような配合のコーティング材を用いて形成すると、下地層の塗膜形成が容易になるとともに、コーティング材中に前記(A)、(B)、(C)のケイ素化合物成分が前記所定の割合で配合されているため、300℃以上の高耐熱性の下地層を形成させることが可能になる。しかも、その上に光輝性金属層および無機化合物保護被膜層を形成させると、光輝性金属層と下地層との密着性も向上する。さらに、コーティング材中には成分(D)として前記特定の平均粒径を持つ金属化合物微粒子が所定の割合で分散されているため、この成分(D)により熱膨張係数が制御される(塗膜硬化中の応力が分散される)ので、下地層の膜厚を厚くしても、300℃の高温で下地層にクラックが発生することがなくなる。また、耐湿性(MIL試験)および耐食性(塩水噴霧試験)も向上する。

50 【0025】また、前記のような配合のコーティング材を用いて下地層を形成することにより、膜厚が5μm以上の塗膜をワンコートで安定して得ることが可能にな

(5)

7

る。もしも、形成される下地層の膜厚が $5\mu\text{m}$ 未満より薄くなると、反射鏡の基体の凹凸が表面に表れるので、基体の表面が粗い場合には、鏡面性が不充分になる。

## 【0026】

【実施例】次に、この発明の実施例を比較例と併せて説明するが、この発明は下記実施例に限定されない。反射鏡の基体として、 $1\text{mm}$ 厚のアルミ板を $5\times 8\text{cm}$ の大きさに切断したものを用いた。下地層の形成には、前記アルミ板を脱脂乾燥した後、以下の実施例および比較例で調製されたコーティング材をスプレーで塗布した。その際、塗布量は、硬化後に $15\mu\text{m}$ の膜厚になるように設定した。塗布後のセッティング時間を $10$ 分間とった後、 $200^\circ\text{C}$ で $30$ 分間焼き付けを行った。

## 【0027】—実施例1—

メチルトリメトキシシラン $100$ 重量部に、テトラエトキシシラン $10$ 重量部、IPAオルガノシリカゾル（商品名「OSCAL1432」、触媒化成工業製） $10$ 重量部、ジメチルジメトキシシラン $30$ 重量部およびイソプロパノール（IPA） $100$ 重量部を加えて混合し、さらに水 $90$ 重量部を添加して攪拌した。これに、市販微粒子硫酸バリウム（平均粒径 $50\text{nm}$ ） $20$ 重量部を加えて分散させることにより、コーティング材を得た。

【0028】このコーティング材を用い、前記の方法で基体表面に下地層を形成した後、基体を蒸着装置に装着し、 $5\times 10^{-5}\text{Torr}$ の真空中で抵抗加熱により高純度アルミニウム（ $99.99\%$ ）を蒸着させて、膜厚 $1000\text{\AA}$ のアルミニウム膜からなる光輝性金属層を形成させた。次に、真空度を $5\times 10^{-5}\text{Torr}$ に保ったまま、電子線加熱により $\text{SiO}_2$ を蒸着させて、膜厚 $5000\text{\AA}$ の $\text{SiO}_2$ 膜からなる保護被膜層を形成させることにより、反射鏡を得た。

## 【0029】—実施例2—

テトラエトキシシラン $20$ 重量部、IPAオルガノシリカゾル（商品名「OSCAL1432」、触媒化成工業製） $170$ 重量部、ジメチルジメトキシシラン $60$ 重量部、および、イソプロパノール（IPA） $100$ 重量部に市販微粒子酸化チタン（平均粒径 $40\text{nm}$ ） $40$ 重量部を分散させたものをメチルトリメトキシシラン $100$ 重量部に加えて混合し、さらに水 $200$ 重量部を添加して攪拌することにより、コーティング材を得た。

【0030】このコーティング材を用い、前記の方法で基体表面に下地層を形成し、後は実施例1と同様の工程を行うことにより、反射鏡を得た。

## —実施例3—

メチルトリメトキシシラン $100$ 重量部に、テトラエトキシシラン $30$ 重量部、IPAオルガノシリカゾル（商品名「OSCAL1432」、触媒化成工業製） $50$ 重量部、ジメチルジメトキシシラン $50$ 重量部およびイソプロパノール（IPA） $100$ 重量部を加えて混合し、さらに水 $80$ 重量部を添加して攪拌した。これに、市販

8

微粒子硫酸バリウム（平均粒径 $30\text{nm}$ ）と市販アエロジル（平均粒径 $20\text{nm}$ ）の $7:1$ 混合物 $35$ 重量部を加えて分散させることにより、コーティング材を得た。

【0031】このコーティング材を用い、前記の方法で基体表面に下地層を形成し、後は実施例1と同様の工程を行うことにより、反射鏡を得た。

## —実施例4—

メチルトリメトキシシラン $100$ 重量部に、テトラエトキシシラン $15$ 重量部、IPAオルガノシリカゾル（商品名「OSCAL1432」、触媒化成工業製） $80$ 重量部およびイソプロパノール（IPA） $100$ 重量部を加えて混合し、さらに水 $100$ 重量部を添加して攪拌した。これに、微粒子炭酸カルシウム（平均粒径 $100\text{nm}$ ） $5$ 重量部を加えて分散させることにより、コーティング材を得た。

【0032】このコーティング材を用い、前記の方法で基体表面に下地層を形成し、後は実施例1と同様の工程を行うことにより、反射鏡を得た。

## —実施例5—

メチルトリメトキシシラン $100$ 重量部に、IPAオルガノシリカゾル（商品名「OSCAL1432」、触媒化成工業製） $70$ 重量部およびジメチルジメトキシシラン $35$ 重量部を加えて攪拌した。これに微粒子アルミナ（平均粒径 $200\text{nm}$ ） $10$ 重量部を加えて分散させた後、イソプロパノール（IPA） $100$ 重量部を加えて混合し、さらに水 $95$ 重量部を添加して攪拌することにより、コーティング材を得た。

【0033】このコーティング材を用い、前記の方法で基体表面に下地層を形成し、後は実施例1と同様の工程を行うことにより、反射鏡を得た。

## —比較例1—

メチルトリメトキシシラン $100$ 重量部に、IPAオルガノシリカゾル（商品名「OSCAL1432」、触媒化成工業製） $10$ 重量部、ジメチルジメトキシシラン $50$ 重量部およびイソプロパノール（IPA） $100$ 重量部を加えて混合し、さらに水 $100$ 重量部を添加して攪拌した。これに、微粒子アルミナ（平均粒径 $200\text{nm}$ ） $40$ 重量部を加えて分散させることにより、コーティング材を得た。

【0034】このコーティング材を用い、前記の方法で基体表面に下地層を形成し、後は実施例1と同様の工程を行うことにより、反射鏡を得た。

## —比較例2—

メチルトリメトキシシラン $100$ 重量部に、テトラエトキシシラン $15$ 重量部、IPAオルガノシリカゾル（商品名「OSCAL1432」、触媒化成工業製） $80$ 重量部およびイソプロパノール（IPA） $120$ 重量部を加えて混合し、さらに水 $200$ 重量部を添加して攪拌した。これに、市販微粒子硫酸バリウム（平均粒径 $50\text{nm}$ ） $120$ 重量部を加えて分散させることにより、コー

(6)

9

ティング材を得た。

【0035】このコーティング材を用い、前記の方法で基体表面に下地層を形成し、後は実施例1と同様の工程を行うことにより、反射鏡を得た。

ー比較例3ー

メチルトリメトキシシラン100重量部に、テトラエトキシシラン30重量部、IPAオルガノシリカゾル（商品名「OSCAL1432」、触媒化成工業製）60重量部、ジメチルジメトキシシラン45重量部およびイソプロパノール（IPA）100重量部を加えて混合し、さらに水130重量部を添加して攪拌することにより、コーティング材を得た。

【0036】このコーティング材を用い、前記の方法で基体表面に下地層を形成し、後は実施例1と同様の工程を行うことにより、反射鏡を得た。

ー比較例4ー

メチルトリメトキシシラン100重量部に、テトラエトキシシラン10重量部、IPAオルガノシリカゾル（商品名「OSCAL1432」、触媒化成工業製）100重量部、ジメチルジメトキシシラン50重量部およびイソプロパノール（IPA）100重量部を加えて混合

10

し、さらに水100重量部を添加して攪拌した。これに、微粒子アルミナ（平均粒径500nm）40重量部を加えて分散させることにより、コーティング材を得た。

【0037】このコーティング材を用い、前記の方法で基体表面に下地層を形成し、後は実施例1と同様の工程を行うことにより、反射鏡を得た。しかし、この反射鏡は、下地層の焼き付けの段階で、塗膜に光沢がなく、反射率が悪かった。実施例1～5および比較例1～4で得られた反射鏡について、下記の方法により耐熱性を調べた。

【0038】作製後1ヶ月を経た反射鏡を300℃の恒温槽内に120時間連続放置した。その後、膜の膨れ等の外観検査およびゴバン目セロハンテープ剥離試験を行った。ゴバン目セロハンテープ剥離試験は、ゴバン目100個中に剥離しないものが何個あったかを測定した。その数（非剥離数／ゴバン目100個）が多い程、耐熱性に優れていることを示す。

【0039】その結果を表1に示した。

【0040】

【表1】

(7)

11

12

	A成分 (重量部)		B成分 外付トキセン ファン (重量部)	C成分 外付トキセン ファン (重量部)	D成分微粒子			耐熱性 (ゴベン目試験)
	テフロン樹脂	シリカゾル			種類	配合量 (重量部)	平均粒径 (nm)	
実施例1	10	10	100	30	硫酸バリウム	20	50	100/100
実施例2	20	170	100	60	酸化チタン	40	40	100/100
実施例3	30	50	100	50	硫酸バリウム + アエロジル	合計35	30	100/100
							20	
実施例4	15	80	100	—	炭酸カルシウム	5	100	100/100
実施例5	—	70	100	35	アルミナ	10	200	100/100
比較例1	—	10	100	50	アルミナ	40	200	35/100
比較例2	15	80	100	—	硫酸バリウム	120	50	20/100
比較例3	30	60	100	45	—	—	—	80/100
比較例4	10	100	100	50	アルミナ	40	500	100/100

※1

※2

※1：クラックが発生した。  
 ※2：光沢が低下した。

## 【0041】

【発明の効果】この発明にかかる製造方法によれば、300℃以上の高耐熱性を有するとともに、塗装膜厚を厚くしても300℃でクラックが発生することのない下地層が容易に形成されるため、300℃以上の高耐熱性を有し、300℃でクラックが発生することのない多層コ

ーティング反射鏡を容易に得ることができる。得られた反射鏡は、下地層の上に形成される光輝性金属層と下地層との密着性も良好であり、たとえば、MIL試験により評価される耐湿性や、塩水噴霧試験により評価される耐食性も向上しており、反射率等、反射鏡の性能にも優れたものとなっている。

(8)

## 【手続補正書】

【提出日】平成4年12月30日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0013】コロイド状シリカは、微粒子シリカ成分が水またはメタノール等の有機溶剤に分散されたものであり、その粒径や溶剤の種類等は、特に限定されず、通常のものが使用できる。具体的には、市販品として、メタノールシリカゾル(MA-ST)、イソプロパノールシ

リカゾル(IPA-ST)、n-ブタノールシリカゾル、スノーテックスO、スノーテックスUP(以上、いずれも日産化学工業製の商品名)、OSC<sub>U</sub>AL1232、OSC<sub>U</sub>AL1432、OSC<sub>U</sub>AL1454、OSC<sub>U</sub>AL1622、OSC<sub>U</sub>AL1722(以上、いずれも触媒化成工業製の商品名)等が例示される。これらのコロイド状シリカは、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。なお、コロイド状シリカを用いる場合、前記(A)成分の配合割合は、分散媒を含む重量部割合である。

---

フロントページの続き

(72)発明者 春名 基全

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内

(72)発明者 森川 祐一

兵庫県西宮市東鳴尾町1丁目10番36号 富士防火株式会社内



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-111613

(43)Date of publication of application : 22.04.1994

(51)Int.Cl.

F21V 7/22  
F21M 1/00  
G02B 5/08

(21)Application number : 04-255086

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC WORKS  
LTD

(22)Date of filing : 24.09.1992

(72)Inventor : SHIMADA YUKIO  
SETO KAZUO  
INOUE MINORU  
HARUNA MOTOMASA  
MORIKAWA YUICHI

(54) MANUFACTURE OF MULTILAYER COATED REFLECTING MIRROR

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a reflecting mirror excellent in heat resistance against a high temperature by multilayer-coating a heat-resistant resin backing layer, a bright metal layer, and an inorganic compound protective film layer on a metal substrate as the reflecting mirror used for a high-intensity illumination lamp.

CONSTITUTION: The surface of a substrate made of a metal such as Al and used as the reflector of a wide-area lighting system provided with a high-intensity illumination lamp is coated with a heat-resistant resin backing layer constituted of a Si compound expressed by the general formula  $\text{Si}(\text{OR}')_4$  or colloidal silica of 20-200 pts.wt., a Si compound expressed by the general formula  $\text{RSi}(\text{OR}')_3$  of 100 pts.wt., and a Si compound expressed by the general formula  $\text{R}_2\text{Si}(\text{OR}')_2$  of 0-60 pts.wt. and containing metal compound fine grains such as  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{TiO}_2$  of 5-100 pts.wt. having the average grain size of 10-300nm. A bright metal layer such as Al and an inorganic compound protective film layer such as  $\text{SiO}_2$  are coated in sequence on the backing layer. A reflecting mirror excellent in heat resistance against a high temperature of 300°C is obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the approach of manufacturing the multilayer coating tip reflecting mirror used for a luminaire etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] It is used for the lighting of an outdoor sport stadium, factory lighting, street lighting, open space lighting, etc., and the reflecting mirror of lighting fitting equipped with the HID light source (high-intensity lighting lamp) is asked for having high mirror plane nature (reflection factor), that the elevated temperature by the radiant heat of a lamp can be borne, moisture, a thing [ the resistance over corrosive gas ], etc. the it top in order to satisfy such a demand and to gather the reflection factor of a reflecting mirror further, after being able to burn the heat resistant resin which serves as a substrate layer on the surface of a metal base and making a front face smooth -- photoluminescent metals, such as aluminum, and SiO<sub>2</sub> etc. -- the reflecting mirror which carried out the sequential vacuum evaporations of the oxide protective coating [ like ] is proposed. As an example of such a multilayer coating tip reflecting mirror of high thermal resistance, there is a reflecting mirror of following (a) - (c).

[0003] (a) The reflecting mirror which could be burned in high aryl silicon resin as heat resistant resin of the substrate layer formed on the surface of a metal base, and carried out vacuum coating of a photoluminescent metal and the light transmission nature ceramic one by one on it (reference, such as JP,55-65902,A).

(b) The reflecting mirror using the coating which uses heat-curing mold acrylic resin as a principal component as a coating (it is hereafter described as a "sealer") for forming a substrate layer (reference, such as JP,59-98842,A).

[0004] (c) (A) general formula Si<sub>4</sub>(OR') The silicon compound, and/or the colloid silica 20 - the 200 weight sections expressed, (B) The silicon compound 100 weight section and (C) general formula R<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>(OR') which are expressed The silicon compound 0 - 60 weight sections (here) which are expressed with a general formula RSi(OR')<sub>3</sub> R and R' -- mutually-independent -- a univalent hydrocarbon group -- expressing -- let the coating material which it comes to blend be a sealer The used reflecting mirror (refer to JP,3-139601,A).

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The higher thermal resistance of 300 degrees C or more has come to be required from a reflecting mirror as the output of the HID lamp mentioned above increases in recent years. However, there were the following problems in the conventional multilayer coating tip reflecting mirror mentioned above.

[0006] In the case of the reflecting mirror of the above (a), thermal resistance is excellent, but the baking temperature of the heat resistant resin currently used for a substrate layer is high, and since the baking process also becomes complicated, it is disadvantageous in cost. Although [ in the case of the reflecting mirror of the above (b) / down stream processing ] baking can do a sealer at low temperature, and it is

easy and moreover being excelled in thermal resistance, since heat-curing mold acrylic resin is used as heat resistant resin, heat deterioration happens at 200-300 degrees C, there is a fault that peeling of a photoluminescent metal layer and a protective coating occurs, and it cannot apply to a high power lamp. [0007] Although in the case of the reflecting mirror of the above (c) paint film formation of a substrate layer is easy, there is no fault like the reflecting mirror of the above (b) and it had the high thermal resistance of 300 degrees C or more, when the paint thickness of a substrate layer became thick, there was a problem that a crack might occur at 300 degrees C. Then, it is not based on paint conditions but makes it a technical problem to offer the approach that the multilayer coating tip reflecting mirror which a crack does not generate at 300 degrees C can be obtained while paint film formation of a substrate layer is easy for this invention and it has the high thermal resistance of 300 degrees C or more.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In order to solve said technical problem, the manufacture approach of the multilayer coating tip reflecting mirror concerning this invention In carrying out sequential formation of a substrate layer, a photoluminescent metal layer, and the inorganic compound protective coating layer on the surface of a base, and manufacturing a multilayer coating tip reflecting mirror About formation of said substrate layer, it is the (A) general formula (OR') Si 4. The silicon compound, and/or the colloid silica 20 - the 200 weight sections expressed, (B) The silicon compound 100 weight section and (C) general formula R<sub>2</sub> Si<sub>2</sub> (OR') which are expressed The silicon compound 0 - 60 weight sections (here) which are expressed with a general formula RSi(OR')<sub>3</sub> In the manufacture approach of the multilayer coating tip reflecting mirror performed using the coating material which it comes to blend R and R' -- mutually-independent -- a univalent hydrocarbon group -- expressing -- It is characterized by distributing the metallic-compounds particle 5 with a (D) mean particle diameter of 10-300nm - the 100 weight sections further in said coating material.

[0009] First, the coating material (hereafter, unless it refuses especially, it is only described as a "coating material") used in order to form the substrate layer of a reflecting mirror in below in this invention is explained. In this coating material, the silicon compound expressed with the following general formula (1) is contained.

[0010]  $R_n Si(OR')_{4-n}$  -- (1)

R and R' expresses a univalent hydrocarbon group mutually-independent among [type (1), and n is the integer of 0-2. ] As R in the above-mentioned general formula (1), although especially limitation is not carried out, the thing containing the alkyl group of carbon numbers 1-4 and a phenyl group or the amino group, an acrylic radical, etc. is used preferably, for example. As R', although especially limitation is not carried out, the alkyl group of carbon numbers 1-4 etc. is used preferably, for example. And it uses combining the (A) component (n= 0) from which the value of n in said general formula (1) differs, the (B) component (n= 1), and the (C) component (n= 2) by said predetermined blending ratio of coal. However, about the (A) component, you may transpose to a colloid silica and may use together with a colloid silica. (A) In each component, only one sort may be used for the silicon compound used as a component, the (B) component, and a (C) component, and it may use two or more sorts together.

[0011] A coating material dilutes for example, each raw material silicon compound component with a suitable solvent, carries out adding and stirring a catalyst there the metallic-compounds particle of the (D) component, the water as a curing agent, and if needed etc., hydrolyzes the above-mentioned silicon compound component, and is prepared by carrying out a condensation polymerization reaction. In order to obtain the stable engine performance in that case, it is desirable that the molecular-weight weighted mean Mw prepares [ the molecular weight distribution of the prepolymer of the silicon compound to generate ] by polystyrene conversion so that the ratio of 500-3000, this molecular-weight weighted mean Mw, and the molecular-weight number average Mn may be set to Mw/Mn=1.0-3.0. Mw is [ 700-2000, and a Mw/Mn ratio ] 1.2-1.8 in polystyrene conversion more preferably.

[0012] When the molecular weight distribution of a prepolymer become a value smaller than said range, it is in the inclination for the hardening contraction in the case of condensation polymerization to become large, and is in the inclination a crack becomes easy to generate in a paint film after baking. Moreover, when the molecular weight distribution of a prepolymer become a bigger value than said

range, it is in the inclination for it to be unable to become, or to be able to form only a soft paint film even if it hardens, or for the leveling nature of a paint film to become very bad that a reaction becomes slow too much and it is hard to harden.

[0013] As for a colloid silica, a particle silica component is distributed by organic solvents, such as water or a methanol, especially the class of the particle size or solvent etc. is not limited, but the usual thing can be used for it. Specifically, a methanol silica sol (MA-ST), an isopropanol silica sol (IPA-ST), n-butanol silica sol, the Snow tex O, SUNOTEKKUSU UP (all are the Nissan Chemical Industries trade names above), OSKAL1232, OSKAL1432, OSKAL1454, OSKAL1622, and OSKAL1722 (above, all a catalyst formation trade name made from industry), etc. are illustrated as a commercial item. Only one sort may be used for these colloid silicas, and they may use two or more sorts together. In addition, when using a colloid silica, the blending ratio of coal of the aforementioned (A) component is a weight section rate containing a dispersion medium.

[0014] As a curing agent, although water is used, it is desirable to use at 45 or less % of the weight of a rate to a coating material as the amount, and it is more desirable to use at 25 or less % of the weight of a rate. The (D) component which is used in addition to the component of the above (A), (B), and (C) is a metallic-compounds particle with a mean particle diameter of 10-300nm. the loadings -- the (B) component 100 weight section -- receiving -- the 5 - 100 weight section -- it is 5 - 80 weight section preferably.

[0015] (D) As a metallic-compounds particle used as a component, although especially limitation is not carried out, a barium sulfate, titanium oxide, a calcium carbonate, an alumina, etc. are mentioned, for example. Only one sort may be used for these and they may use two or more sorts together. (D) As the distributed approach of a component, although especially limitation is not carried out, the approach of adding suitably the approach of distributing using a wet mill, various dispersants, a surfactant, a thickener, etc., and distributing etc. is mentioned, for example. (D) Also about the distributed tide of a component, especially limitation is not carried out but before hydrolysis of a raw material silicon compound component and a condensation polymerization reaction or the back is also available for it. (D) A component may be the thing of the masterbatch type using what you may make it blend with each component of (A), (B), and (C) what was beforehand distributed in the dilution solvent described later, and was distributed to high concentration.

[0016] As a solvent which can be used as a dilution solvent of a coating material, although especially limitation is not carried out, alcohol, such as a methanol, ethanol, isopropanol (henceforth IPA), and isobutanol (henceforth IBA), ethylcellosolve, butyl cellosolve, ethylene glycol, ethylene glycol monomethyl ether, etc. are mentioned, for example. Only one sort may be used for these and they may use two or more sorts together. However, since mirror plane nature will fall as a dilution solvent when a metal membrane is made to form on such a paint film that turns into a paint film which has a very small hole in a front face innumerable when a front face is cooled too much from immediately after spreading for the latent heat of vaporization and the moisture in air dews on a paint film if low boilers, such as a methanol, are used so much, it is not desirable on the property of a reflecting mirror. Therefore, it is desirable to use many the solvents which lessen the amount of the solvent used of a low-boiling point, and have the boiling point 80 degrees C or more preferably as a dilution solvent, for example, IPA and IBA, ethylcellosolve, etc.

[0017] In order to be stabilized within the limits of the molecular weight of the prepolymer mentioned above and to use a coating material, as for pH of a coating material, it is desirable to be adjusted to the range of 3.8-6.0. It is because the usable period after the stability of a coating material worsens and produces a coating material will be restricted if pH separates from the above-mentioned range. What is necessary is just to make it lower pH as the adjustment approach of pH of a coating material, using acid reagents, such as a hydrochloric acid, that what is necessary is just to raise pH using basic reagents, such as ammonia, when each raw material of a coating material is mixed and pH becomes less than 3.8, for example, although especially limitation is not carried out, when pH exceeds 6.0. Moreover, although a reaction not progressing depending on a pH value while molecular weight has been small, but making it reach to said molecular weight range may take time amount, after heating a coating material, promoting

a reaction in that case, lowering a pH value with an acid reagent and advancing a reaction, it is also possible to return to the pH value of the predetermined range with a basic reagent.

[0018] Various coloring agents, bulking agents other than said silica sol (for example, alumina sol, fumed silica) and a surfactant, an increment agent, an ultraviolet ray absorbent, etc. can also be suitably added to a coating material if needed besides each combination component mentioned above. Moreover, although it can be burned and especially limitation is not carried out about processing conditions, it is desirable the desiccation after paint and to carry out at the temperature of about 60-200 degrees C, for example.

[0019] In carrying out sequential formation of a substrate layer, a photoluminescent metal layer, and the inorganic compound protective coating layer on the surface of a base, and manufacturing a multilayer coating tip reflecting mirror, as mentioned above, the manufacture approach of the multilayer coating tip reflecting mirror concerning this invention is an approach of performing formation of said substrate layer using the coating material described above. As a component of a base, although especially limitation is not carried out, metal things, such as aluminum, etc. are mentioned, for example. It is easy to be fabricated so that especially limitation may not be carried out, for example, the configuration of a base may also constitute suitable reflectors, such as the shape of a bowl form curved surface, and plate-like [ mere ].

[0020] As a photoluminescent metal used for the photoluminescent metal layer formed on a substrate layer, especially limitation can use the ingredient which is not carried out, for example, is used for the usual reflecting mirrors, such as aluminum, Ag, Cr, and nickel. Also in these, aluminum is most excellent practical from points, such as a reflection factor, cost, and an ease of vacuum evaporation. although especially limitation is not carried out as an inorganic compound used for the inorganic compound protective coating layer formed on a photoluminescent metal layer -- SiO, SiO<sub>2</sub>, and TiO<sub>2</sub> aluminum 2O<sub>3</sub> MgF<sub>2</sub> etc. -- it is mentioned. From points, such as transparency, and stability, economical efficiency, it is SiO<sub>2</sub>. Using is most practical.

[0021] Although not necessarily limited, as especially the manufacture approach of the multilayer coating tip reflecting mirror concerning this invention is the following, it is performed, for example using a raw material which was described above. First, cleaning desiccation of the metal base is carried out beforehand, and a coating material is applied to this by the usual coating approaches, such as a spray method, electrostatic spray painting, and dip coating. As for the film thickness at this time, it is desirable that it is 5 micrometers or more. Then, desiccation and baking of a paint film are performed and substrate stratification is carried out.

[0022] Next, a photoluminescent metal layer is formed by vacuum evaporation etc. on this substrate layer. The concrete vacuum evaporation approach is the same as that of the case of the usual reflecting mirror manufacture, and is good. For example, a photoluminescent metal is evaporated with resistance heating or electron ray heating, and a photoluminescent metal layer is made to form on a substrate layer under the vacuum of 10<sup>-4</sup> - 10<sup>-5</sup>Torr. As for the thickness of this photoluminescent metal layer, it is desirable to set it as the range of 300-1000Å. It is because a substrate layer is transparent in thickness being less than 300Å, it comes to be visible and a reflection factor worsens. Moreover, even if thickness exceeds 1000Å, it is because increase of effectiveness cannot be desired any more but it becomes uneconomical in respect of cost. In addition, if required, in order to raise the adhesion of a substrate layer and a photoluminescent metal layer, it may be made to perform bombardment processing just before vacuum evaporation.

[0023] Next, the inorganic compound used as a protective coating layer is made to vapor-deposit on a photoluminescent metal layer. The concrete vacuum evaporation approach can be performed like manufacture of the usual reflecting mirror. For example, an inorganic compound is evaporated with electron ray heating etc. under the vacuum of 10<sup>-4</sup> - 10<sup>-5</sup>Torr, and a predetermined coat layer is made to form. As for the thickness of a protective coating layer, it is desirable to set it as the range of 0.3-2.0 micrometers. It is because a pinhole increases that thickness is less than 0.3 in a protective coating layer and corrosion resistance worsens. Moreover, even if thickness exceeds 2.0 micrometers, it is because increase of the effectiveness beyond it cannot be desired, but vacuum evaporation time amount is taken

and it becomes uneconomical. In addition, also with the formation process of this protective coating layer, if needed, bombardment processing may be performed before vacuum evaporation of an inorganic compound, and the adhesion of an inorganic compound protective coating layer and a photoluminescent metal layer may be raised. As the formation approach of the protective coating layer by the inorganic compound, the ion plating method may be adopted, the adhesion of an inorganic compound protective coating layer and a photoluminescent metal layer can be raised more in that case, and it can prevent to higher temperature that a crack occurs in an inorganic compound protective coating layer with the radiant heat generated at the time of lamp lighting. Furthermore, aging processing of the reflecting mirror may be carried out at 150-300 degrees C after formation of a protective coating for 1 to 12 hours.

[0024]

[Function] Since the silicon compound component of the above (A), (B), and (C) is blended at said predetermined rate into the coating material while paint film formation of a substrate layer becomes easy if a substrate layer is formed among the multilayer coating tip film of a reflecting mirror using the coating material of the above combination, it becomes possible to make the substrate layer 300 degrees C or more of high thermal resistance form. And if a photoluminescent metal layer and an inorganic compound protective coating layer are made to form on it, the adhesion of a photoluminescent metal layer and a substrate layer will also improve. Furthermore, since the metallic-compounds particle which has said specific mean particle diameter as a component (D) in a coating material is distributed at a predetermined rate, even if it thickens thickness of a substrate layer by that by which a coefficient of thermal expansion is controlled by this component (D) (the stress under paint film hardening is distributed), it is lost that a crack occurs in a substrate layer at a 300-degree C elevated temperature. Moreover, moisture resistance (MIL trial) and corrosion resistance (salt spray test) also improve.

[0025] Moreover, it enables thickness to stabilize for it and obtain a paint film 5 micrometers or more on a one coat by forming a substrate layer using the coating material of the above combination. If the thickness of the substrate layer formed becomes thinner than less than 5 micrometers, since the irregularity of the base of a reflecting mirror will appear in a front face, when the front face of a base is coarse, mirror plane nature becomes inadequate.

[0026]

[Example] Next, although the example of this invention is combined with the example of a comparison and explained, this invention is not limited to the following example. As a base of a reflecting mirror, what cut the aluminum plate of 1mm thickness in magnitude of 5x8cm was used. After carrying out cleaning desiccation of said aluminum plate, the coating material prepared in the following examples and examples of a comparison was applied to formation of a substrate layer by the spray. At that time, coverage was set up so that it might become 15-micrometer thickness after hardening. After taking the setting time after spreading for 10 minutes, baking was performed for 30 minutes at 200 degrees C.

[0027] - The tetra-ethoxy silane 10 weight section, the IPA ORGANO silica sol (catalyst formation trade name "OSCAL1432", product made from industry) 10 weight section, the dimethyl dimethoxysilane 30 weight section, and the isopropanol (IPA) 100 weight section were added to the example 1-methyl trimetoxysilane 100 weight section, it mixed, and the water 90 weight section was added and stirred further. The coating material was obtained by adding the commercial particle barium-sulfate (50nm of mean diameters) 20 weight section to this, and distributing it.

[0028] After forming a substrate layer in a base front face by the aforementioned approach using this coating material, equipped vacuum evaporation equipment with the base, high grade aluminum (99.99%) was made to vapor-deposit by resistance heating in the vacuum of  $5 \times 10^{-5}$  Torr, and the photoluminescent metal layer which consists of aluminum film of 1000Å of thickness was made to form. Next, it is SiO<sub>2</sub> by electron ray heating, maintaining a degree of vacuum at  $5 \times 10^{-5}$  Torr. It is made to vapor-deposit and is SiO<sub>2</sub> of 5000Å of thickness. The reflecting mirror was obtained by making the protective coating layer which consists of film form.

[0029] - The coating material was obtained by adding the thing which made the example 2-tetra-ethoxy silane 20 weight section, the IPA ORGANO silica sol (catalyst formation trade name "OSCAL1432",

product made from industry) 170 weight section, the dimethyl dimethoxysilane 60 weight section, and the isopropanol (IPA) 100 weight section distribute the commercial particle titanium oxide (40nm of mean diameters) 40 weight section to the methyl trimetoxysilane 100 weight section, mixing, and adding and stirring the water 200 weight section further.

[0030] The rest obtained the reflecting mirror by performing the same process as an example 1 using this coating material by forming a substrate layer in a base front face by the aforementioned approach.

- The tetra-ethoxy silane 30 weight section, the IPA ORGANO silica sol (catalyst formation trade name "OSCAL1432", product made from industry) 50 weight section, the dimethyl dimethoxysilane 50 weight section, and the isopropanol (IPA) 100 weight section were added to the example 3-methyl trimetoxysilane 100 weight section, it mixed, and the water 80 weight section was added and stirred further. The coating material was obtained by adding the 7:1 mixture 35 weight section of a commercial particle barium sulfate (30nm of mean diameters), and commercial Aerosil (20nm of mean diameters) to this, and distributing it.

[0031] The rest obtained the reflecting mirror by performing the same process as an example 1 using this coating material by forming a substrate layer in a base front face by the aforementioned approach.

- The tetra-ethoxy silane 15 weight section, the IPA ORGANO silica sol (catalyst formation trade name "OSCAL1432", product made from industry) 80 weight section, and the isopropanol (IPA) 100 weight section were added to the example 4-methyl trimetoxysilane 100 weight section, it mixed, and the water 100 weight section was added and stirred further. The coating material was obtained by adding the particle calcium-carbonate (100nm of mean diameters) 5 weight section to this, and distributing it.

[0032] The rest obtained the reflecting mirror by performing the same process as an example 1 using this coating material by forming a substrate layer in a base front face by the aforementioned approach.

- In the example 5-methyl trimetoxysilane 100 weight section, the IPA ORGANO silica sol (catalyst formation trade name "OSCAL1432", product made from industry) 70 weight section and the dimethyl dimethoxysilane 35 weight section were added and stirred. After adding the particle alumina (mean particle diameter of 200nm) 10 weight section to this and distributing it, the coating material was obtained by adding the isopropanol (IPA) 100 weight section, mixing, and adding and stirring the water 95 weight section further.

[0033] The rest obtained the reflecting mirror by performing the same process as an example 1 using this coating material by forming a substrate layer in a base front face by the aforementioned approach.

- The IPA ORGANO silica sol (catalyst formation trade name "OSCAL1432", product made from industry) 10 weight section, the dimethyl dimethoxysilane 50 weight section, and the isopropanol (IPA) 100 weight section were added to the example of comparison 1-methyl trimetoxysilane 100 weight section, it mixed, and the water 100 weight section was added and stirred further. The coating material was obtained by adding the particle alumina (200nm of mean diameters) 40 weight section to this, and distributing it.

[0034] The rest obtained the reflecting mirror by performing the same process as an example 1 using this coating material by forming a substrate layer in a base front face by the aforementioned approach.

- The tetra-ethoxy silane 15 weight section, the IPA ORGANO silica sol (catalyst formation trade name "OSCAL1432", product made from industry) 80 weight section, and the isopropanol (IPA) 120 weight section were added to the example of comparison 2-methyl trimetoxysilane 100 weight section, it mixed, and the water 200 weight section was added and stirred further. The coating material was obtained by adding the commercial particle barium-sulfate (50nm of mean diameters) 120 weight section to this, and distributing it.

[0035] The rest obtained the reflecting mirror by performing the same process as an example 1 using this coating material by forming a substrate layer in a base front face by the aforementioned approach.

- The coating material was obtained by adding the tetra-ethoxy silane 30 weight section, the IPA ORGANO silica sol (catalyst formation trade name "OSCAL1432", product made from industry) 60 weight section, the dimethyl dimethoxysilane 45 weight section, and the isopropanol (IPA) 100 weight section to the example of comparison 3-methyl trimetoxysilane 100 weight section, mixing, and adding and stirring the water 130 weight section further.



[0036] The rest obtained the reflecting mirror by performing the same process as an example 1 using this coating material by forming a substrate layer in a base front face by the aforementioned approach. - The tetra-ethoxy silane 10 weight section, the IPA ORGANO silica sol (catalyst formation trade name "OSCAL1432", product made from industry) 100 weight section, the dimethyl dimethoxysilane 50 weight section, and the isopropanol (IPA) 100 weight section were added to the example of comparison 4-methyl trimetoxysilane 100 weight section, it mixed, and the water 100 weight section was added and stirred further. The coating material was obtained by adding the particle alumina (500nm of mean diameters) 40 weight section to this, and distributing it.

[0037] The rest obtained the reflecting mirror by performing the same process as an example 1 using this coating material by forming a substrate layer in a base front face by the aforementioned approach. However, in the phase of baking of a substrate layer, this reflecting mirror was lusterless to a paint film, and its reflection factor was bad. About the reflecting mirror obtained in examples 1-5 and the examples 1-4 of a comparison, thermal resistance was investigated by the following approach.

[0038] Continuation neglect of the reflecting mirror which passed through one month after production was carried out into the 300-degree C thermostat for 120 hours. Then, membranous visual inspection and membranous grid cellophane tape friction tests, such as bulging, were performed. The grid cellophane tape friction test measured how many things which do not exfoliate in 100 grids there were. Excelling in thermal resistance is shown, so that there are many the numbers (100 the number of un-exfoliating / grids).

[0039] The result was shown in Table 1.

[0040]

[Table 1]

	A成分 (重量部)		B成分 オキシド ジエン (重量部)	C成分 ジアルキル ジエン (重量部)	D成分微粒子			耐熱性 (ゴベン目試験)
	テトラエチレンジエン	シリカゾル			種 類	配合量 (重量部)	平均粒径 (nm)	
実施例1	10	10	100	30	硫酸バリウム	20	50	100/100
実施例2	20	170	100	60	酸化チタン	40	40	100/100
実施例3	30	50	100	50	硫酸バリウム + アエロジル	合計35	30 20	100/100
実施例4	15	80	100	—	炭酸カルシウム	5	100	100/100
実施例5	—	70	100	35	アルミナ	10	200	100/100
比較例1	—	10	100	50	アルミナ	40	200	35/100
比較例2	15	80	100	—	硫酸バリウム	120	50	20/100
比較例3	30	60	100	45	—	—	—	80/100
比較例4	10	100	100	50	アルミナ	40	500	100/100

※1

※2

※1：クラックが発生した。  
 ※2：光沢が低下した。

[0041]

[Effect of the Invention] Since according to the manufacture approach concerning this invention the substrate layer which a crack does not generate at 300 degrees C is easily formed even if it thickens paint thickness while having the high thermal resistance of 300 degrees C or more, it has the high thermal resistance of 300 degrees C or more, and the multilayer coating tip reflecting mirror which a crack does not generate at 300 degrees C can be obtained easily. The obtained reflecting mirror of the adhesion of the photoluminescent metal layer and substrate layer which are formed on a substrate layer

is also good, for example, the moisture resistance evaluated by MIL trial and its corrosion resistance evaluated by the salt spray test are also improving, and the reflection factor etc. has become the thing excellent also in the engine performance of a reflecting mirror.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

 CLAIMS
 

---

[Claim(s)]

[Claim 1] In carrying out sequential formation of a substrate layer, a photoluminescent metal layer, and the inorganic compound protective coating layer on the surface of a base, and manufacturing a multilayer coating tip reflecting mirror About formation of said substrate layer, it is the (A) general formula  $(OR')_4Si$  4. The silicon compound, and/or the colloid silica 20 - the 200 weight sections expressed, (B) The silicon compound 100 weight section and (C) general formula  $R_2Si_2(OR')$  which are expressed The silicon compound 0 - 60 weight sections (here) which are expressed with a general formula  $RSi(OR')_3$  In the manufacture approach of the multilayer coating tip reflecting mirror performed using the coating material which it comes to blend R and R' -- mutually-independent -- a univalent hydrocarbon group -- expressing -- The manufacture approach of the multilayer coating tip reflecting mirror characterized by distributing the metallic-compounds particle 5 with a (D) mean particle diameter of 10-300nm - the 100 weight sections further in said coating material.

---

[Translation done.]